

활성탄소의 기공구조 및 표면관능기가 크롬(VI)의 흡착거동에 미치는 영향

정우영, 박병기*, 박수진

한국화학연구원 화학소재연구부, *전북대학교 섬유공학과

Influence of Pore Structures and Surface Functional Groups of Activated Carbons on Adsorption Behaviors of Cr(VI)

Woo-Young Jung, Pyong-Ki Pak*, and Soo-Jin Park

Advanced Materials Division, Korea Research Institute of Chemical Technology

P.O. Box 107, Yusong, Taejeon 305-600, Korea

*Department of Textile Engineering, Chonbuk National University,

Chonju, 600-561, Korea

1. 서 론

산업이 고도로 발달되고 공업화로 인한 자원 및 에너지의 무분별한 사용으로 산업 전반에 걸쳐 배출되는 폐수 중에는 다양한 종류의 중금속 등이 포함되어 있어 사회적 문제가 되고 있다. 특히, 환경을 고려하지 않은 화학물질의 남용은 폐수에 의한 수질의 중금속 오염을 가중시켜 왔으며, 이러한 중금속 중 크롬은 인간의 생리활성에 영향을 미치고 먹이사슬에 따라 축적되어 궁극적으로는 인간에게 질병을 유발시키는 중금속 중 하나로서 국제사회로부터 커다란 관심을 불러 일으키고 있다[1]. 따라서 공업 폐수 중에서 이들을 효과적으로 흡착 및 제거하려는 연구가 많이 행해지고 있으며 주로 활성탄소, 제올라이트, 이온교환수지 등과 같은 흡착제를 사용하는 연구가 진행되고 있다.

활성탄소는 출발물질의 종류, 활성화 방법 및 공정 등에 따라 다양한 물성을 갖는 흡착제로서 사용목적에 따라 비표면적, 세공의 크기 및 구조를 변화시켜 다양한 연구가 되어 왔다. 특히 이러한 활성탄소는 흡착능을 좌우하는 비표면적과 미세기공이 잘 발달되어 있고 가격이 기타 흡착 소재에 비하여 저렴할 뿐만 아니라 환경 친화적인 측면에서도 또한 유리하여 각종 공업약품의 정제나 정수처리, 용폐수 처리, 배기가스처리, 용제회수, 탈취 등 대기 및 수질 오염을 조절하는데 광범위하게 사용되고 있다[2]. 이러한 활성탄소의 유용성은 비표면적과 기공부피와 같은 구조적인 변수 뿐만 아니라 활성탄소의 표면에 존재하는 관능기에 크게 의존하는 것으로 알려져 있다[3,4]. 비록 다양한 탄소재료가 활성탄소로 전환될 수 있지만 가장 일반적으로 사용되

는 출발물질은 석탄과 리그노셀룰로오스이다. 한편, 야자각 등과 같은 농업 부산물 또한 활성탄소의 출발물질로서 적당한 것으로 알려져 있다[4]. 그러나 상기에서 언급하였듯이 대기 및 수질오염원이 다양해짐에 따라 새로운 기능이 부가된 고기능성, 고성능 활성탄소에 대해 욕구가 증가되고 있다.

따라서 본 연구에서는 고분자 수지를 출발물질로 사용하고 약품활성화제로서 수산화칼륨을 사용하는 화학적 활성화법을 이용하여 활성탄소를 제조하였고 활성탄소의 기공구조 특성이 크롬(VI)의 흡착거동에 미치는 영향에 대하여 알아보았다.

2. 실험

2.1 재료 및 시료 제조

본 연구에서는 출발물질과 약품활성화제로서 이온교환수지와 수산화칼륨을 각각 사용하였다. 약품활성화제 수용액은 일정량의 이차 증류수에 수산화칼륨을 첨가하여 수산화칼륨 : 이온교환수지비가 각각 0 (as-received), 1 (KPS-1), 2 (KPS-2) 및 4 (KPS-4)가 되도록 제조하였다. 활성화는 직경이 60 mm인 horizontal cylindrical furnace에서 질소 분위기 (150 ml/min) 하에 행하였다. 이때 활성화 온도는 700℃이었고 승온속도는 10 °C/min이었다. 활성화 후 냉각된 시료는 0.5 N HCl과 증류수를 이용하여 세척한 후 100℃에서 진공건조시킨 후 분석 및 흡착실험에 사용하였다.

2.2 흡착등온선

질소 흡착등온선은 ASAP 2010을 사용하여 측정하였다. 분석하기 전, 먼저 각각의 시료들은 10^{-3} 이하의 잔류 압력이 얻어질 때까지 9 시간동안 298K에서 degassing한 후 77K에서 상대압력에 따른 질소 기체의 흡착량을 측정하였다. 활성탄소상에 흡착된 질소량은 BET식을 사용하여 비표면적을 계산하는데 사용하였으며 총기공부피는 상대압력 0.995에서 질소의 액화부피로부터 구하였다. 미세기공부피는 DR식을 사용하여 구하였으며 중기공 부피는 총기공부피로부터 미세기공부피를 차감하여 구하였다.

2.3 표면분석

활성탄소의 표면관능기는 fourier transformed infrared (FT-IR) 분광법과 X-ray photoelectron spectroscopy (XPS)를 이용하여 분석하였다. 투과 FT-IR 스펙트라는 0.1 wt% 활성탄소가 포함된 KBr법을 이용하였고 Bomem MB 101 FT-IR 분광기가 분석에 사용되었다. XPS 스펙트라의 경우 광원으로 Al K α (에너지 1486.6 eV)을 사용하는 VG ESCALAB MK 1을 이용하여 구하였다.

pH는 ASTM D 3838에 준하여 건조된 활성탄소 약 0.5 g을 pH 7의 증류수 20 ml에 가한 후 약 12 시간이상 진탕시킨 후 각 용액을 여과시켜 그 상등액의 pH를 측정하여 구하였다. 또한 각각 시료의 표면에 형성된 산소 화합물에 의한 표면 산도 및 염기도를 Boehm의 선택중화법으로 측정하였다. 먼저 표면 산도의 측정은 0.1 N NaOH 용액 100 ml를 플라스크에 취한 후 시료 약 1.0 g을 용액 중에 가하였다. 이후

활성탄소의 기공구조 및 표면관능기가 크롬(VI)의 흡착거동에 미치는 영향

48 시간동안 진탕시킨 후 용액을 membrane filter ($\Phi=0.45 \mu\text{m}$)로 여과하여 그 상등액 20 ml을 0.1 N HCl 용액으로 적정하였다. 표면 염기도는 적정액으로 NaOH 용액을 사용하여 행하였으며 이때 지시약으로는 페놀프탈레인 표준용액을 사용하였다.

2.4 크롬(VI)의 흡착특성

크롬(VI) 용액은 $\text{Na}_2\text{CrO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 을 증류수에 가하고 질소를 공급하면서 실온에서 교반하여 제조하였다. 크롬(VI) 용액의 농도는 37.5 ppm으로 조절하여 흡착 속도를 결정하였으며 크롬(VI)의 흡착량은 용액의 pH에 크게 영향을 받기 때문에 용액의 pH는 0.1 N HCl과 0.1 N NaOH를 이용하여 pH 3으로 조절하였다. 크롬(VI) 흡착거동은 0~180 분동안 실시하였으며 매 10 분마다 용액 중에서 10 ml를 취하였고 접촉시간이 60분을 경과한 후에는 1 시간마다 용액을 취하였다. 이때 용액 중의 크롬(VI) 농도는 atomic adsorption spectroscopy (AAS, Perkin-Elmer 2380)을 사용하여 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

Table 1은 서로 다른 수산화칼륨대 이온교환수지비에 따른 기공구조 변수값들을 나타낸 것으로 질소 흡착등온선으로부터 구하였다. 표에서 알 수 있듯이 BET 비표면적과 총기공부피는 첨착되어지는 수산화칼륨의 함량이 증가함에 따라 같이 증가함을 알 수가 있는데 이는 수산화칼륨이 기공구조의 발달에 커다란 영향을 미치고 있음을 보여준다. 또한 미세기공과 중기공이 동시에 증가하고 있어 새로운 기공의 형성과 기존 기공의 확대가 동시에 일어남을 알 수가 있다.

Table 1. Structural parameters of the ACs studied

Nomenclature	S_{BET} (m^2/g)	V_t (cm^3/g)	V_{micro} (cm^3/g)	V_{meso} (cm^3/g)
as-received	357	0.19	0.14	0.05
KPS-1	935	0.39	0.38	0.01
KPS-2	1337	0.58	0.50	0.08
KPS-4	1947	1.28	0.84	0.44

Table 2는 활성탄소의 표면특성을 나타낸 것이다. 모든 시료의 표면은 산성을 띠고 있으며 수산화칼륨의 함량이 증가함에 따라 표면 산도 역시 증가함을 보여주고 있는데 이는 활성탄소 표면에 산성 관능기가 많이 발달하였음을 의미한다.

Figure 1은 수산화칼륨의 함량에 따른 활성탄소의 크롬(VI)의 흡착효율의 변화를 나타낸 것이다. 그림에서 알 수 있듯이 비표면적과 활성탄소 표면에 산소를 포함하는 관능기가 증가할수록 흡착효율이 증대됨을 알 수가 있다. 그러나 as-received와 KPS-1의 흡착거동은 비표면적과는 상이한 결과를 보여주고 있다. 이는 일반적으로

크롬(VI)가 산성의 수용액 중에서 HCrO_4^- 와 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 의 상태로 존재하는 것으로 알려져 있으며 이러한 산성 관능기를 가지는 활성탄소의 표면과 정전기적 인력이 작용하여 흡착능력이 향상된 것으로 사료된다. 따라서 활성탄소를 이용한 크롬(VI)의 흡착의 경우 흡착능력은 비표면적보다 표면관능기에 보다 더 의존함을 알 수가 있다.

Table 2. Surface properties of the ACs studied

Nomenclature	pH	Acid value (meq/g)	Base value (meq/g)	O/C ratio
as-received	3.19	230	170	0.19
KPS-1	2.24	500	90	0.19
KPS-2	2.14	680	10	0.30
KPS-4	2.22	780	50	0.33

4. 참고문헌

- 1) S. J. Park and W. Y. Jung, *J. Colloid Interface Sci.*, **243**, 316(2001).
- 2) R. C. Bansal, J. B. Donnet, and F. Stoeckli, "Active Carbon", Marcel Dekker, New York, 1988.
- 3) S. J. Park and W. Y. Jung, *Carbon*, in press.
- 4) S. J. Park and K. D. Kim, *J. Colloid Interface Sci.*, **212**, 186(1999).

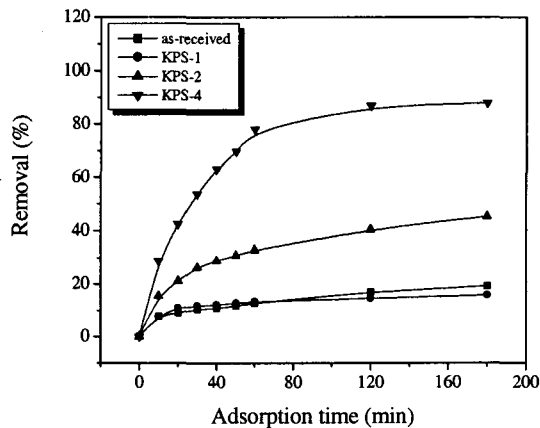


Figure 1. Cr(VI) removal efficiency vs. adsorption time on the ACs studied.